



2/3

1

JP-B-S46(1971)-23245

DESCRIPTION

5 1. Title

STABILIZATION PROCESS OF PERFLUOROCARBON POLYMER

2. Detailed disclosure of the invention

The present invention relates to a process for
10 improving the stability of a perfluorocarbon polymer having
high molecular weight.

The unstable groups, which are converted by the
present invention, contain carboxylate group and vinyl
group disclosed in U.S. Pat. No.3085083 and other terminal
15 groups in a more stable form thereof, for example, $-\text{CF}_2\text{H}$
and other terminal groups capable of converting amide group.

The terminal group produced by reaction with fluorine
radical in accordance with the present invention is a
saturated fluorocarbon group, especially unreactive
20 terminal group suspected to be $-\text{CF}_3$ group.

The other perfluorocarbon polymer, which can be
stabilized in accordance with the present invention, is a
perfluorocarbon polymer having a pendent group from polymer
chain. In examples of the present invention, the pendent
25 group is an ionic group such as $-\text{SO}_3\text{H}$ or a precursor group
capable of converting to $-\text{SO}_3\text{H}$.

The production method and the electrochemical cell of
the polymer as described above, namely the usage as ion
exchange membrane in a fuel cell and secondary
30 electrochemical cell, are disclosed in U.S. Pat. No.639515.

JP 46-23245

Stabilising fluorocarbon polymers by reaction with a
Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS & CO E I

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
NL 6900832	A					196800	B
DE 1901872	A					197008	
GB 1210794	A					197042	
FR 1600355	A					197050	
JP 71023245	B					197126	
CA 890499	A					197204	

Priority Applications (Number Kind Date): US 68698731 A (19680118)

Abstract:

NL 6900832 A

High-molecular fluorocarbon polymer are stabilised by bringing the solid (co)polymer into contact with a source of fluoro radicals, under such conditions that the fluoro radicals are generated; at least 40% of the unstable terminal groups are converted into stable terminal groups. The backbone chain of the polymer may have dependent groups of the formula:- -SO₂M, where M is F, an amide residue or -OMe, where Me is an alkali metal or a quaternary ammonium residue.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 597492

①Int. Cl.

②日本分類

日本国特許庁

③特許出願公告

C 08 f

26 B 14

25 H 352

26 B 022

④特許公報

昭46-23245

⑤公告 昭和46年(1971)7月2日

発明の数 1

(全9頁)

1

2

⑥パーフルオロカーボン重合体の安定化法

⑦特 願 昭44-2685

⑧出 願 昭44(1969)1月16日

優先権主張 ⑨1968年1月18日⑩アメリカ
カ国⑪698731⑫発 明 者 カール・ハーディング・マンウイ
ラー

アメリカ合衆国デラウェア州ユニ

ーキヤツスルカウンティ・ウイ

ミントン・ハイドラン・ドライブ

616

⑬出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ
アス・アンド・カンパニー

アメリカ合衆国デラウェア州ウイ

ルミントン98マーケット・スト

リート1007

代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は高分子量のパーフルオロカーボン重合体の安定性を改良する方法に関する。

なお、本明細書においてパーフルオロカーボン重合体とはポリテトラフルオロエチレンの如く炭素原子に結合している水素が弗素によつて完全に置換されている重合体をいう。

米国特許第3085083号は、水蒸気の下においてフルオロカーボン重合体を比較的苛酷な長時間の加熱に供することにより高分子量のパーフルオロカーボン重合体、例えばテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体のビニル及び単量体及び二量体カルボキシレート³⁰の如き反応性末端基を比較的の不活性な $-OF_2H$ 末端基に変える方法を開示している。

米国特許第3242218号は、他の安定化法³⁵、即ちフルオロカーボンエーテル重合体の脱カルボキシ化及び弗素元素での弗素化法を開示している。この方法では、ポリエーテル重合体は低

分子量のものであり、且つそれは液相でのみ、即ち液体として又は不活性な溶媒に溶解した溶液として処理される。更に、これらのポリエーテル重合体は、重合体のカルボキシル末端基に対して β 位に存在し且つ遊離基に対して公知の安定化効果を有するエーテル酸素を待つてゐることで特徴づけられる。脱カルボキシ化反応における中間体末端基は遊離基 $-O-CF_2\cdot$ である。エーテル酸素原子がこの中間体遊離基末端基に与える安定化は、不安定な末端基(前駆体 $-COF$ 末端基から生成したもの)を脱カルボキシ化することによつて $-CF_2\cdot$ を残し、次いでこれを下と反応させて安定な末端基 $-CF_3$ を形成せしめるものとして従来信じられてきた。

今回、高分子量パーフルオロカーボン重合体の安定化は、比較的穏やかな条件下において比較的短時間固体状のパーフルオロカーボン重合体を該条件下に弗素ラジカルを発生する弗素ラジカル源にさらすことによつて改良できることが発見された。本発明の方法においては、弗素ラジカルは重合体主鎖の不安定な末端基と反応してそれらをより安定な形に転換する。しかしながら、不飽和結合の形の不安定な基が内部に、即ち主鎖内に存在し、弗素ラジカルがこれと反応して該不安定基を飽和する場合もあるから、上記反応は末端基に限定されるものではない。本発明に従つて転換される不安定な末端基は、米国特許第3085083号に開示されている如きカルボキシレート及びビニル末端基、並びにより安定な形、例えば $-CF_2H$ 及びアミドに転換できる他の末端基を含む。これらの末端基は、重合体の分子量が存在する末端基数を検出するのに十分である、即ちあまり大きくない重合体の赤外線スペクトルで観察できる。分子量が大きすぎる場合には、赤外線スペクトルが適用できる低分子量のフルオロカーボン重合体中に不安定な末端基を形成せしめるような化学方法により同様に不安定な末端基の存在を確認することができる。この赤外線観察

しうる末端基の転換は、反応の進行度に応じて元
元存在する特別の末端基に基づく吸収強度が減少
又は消失することによつて示すことができる。

本発明の方法による弗素ラジカルとの反応によ
つて製造される末端基は、飽和フルオロカー
ボン基、特に $-\text{CF}_3$ 基と考えられる非反応性末端
基である。この証拠は本方法の処理後のパーフル
オロカーボン重合体の赤外線スペクトルにおける
吸収ピーク（新しい末端基に対応）、即ち $-\text{CF}_3$
以外の基に基因するものとして区別できるピーク
の不存在化である。

本発明による処理後のパーフルオロカーボン重
合体に対する安定性の改良は、後に十分議論され
る如き適当なサービス又は実験室試験において処理
及び未処理重合体の能力を比較し且つ処理した重
合体に対して得られる改良点に注目することによ
つて示される。これと同一の改良は、末端基の化
学変化が赤外線分析によつて観察できないほどの
高分子量重合体に関しても観察できる。この場合、
赤外線分析で検出はできないけれど改良が観察さ
れるから、化学的变化は起こっているものと考え
られる。

本発明における反応物の詳細な議論に立ち戻れ
ば、弗素ラジカル源は使用する条件下、即ち加熱
によつて弗素ラジカルを発生する化合物のいずれ
であつてもよい。そのような化合物は技術的に公
知であり、例えば弗素元素、 CoF_3 、 AgF_2 、
 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 OF_2OF 及び弗化ハロゲン、
例えば IF_3 及び ClF_3 を含む。

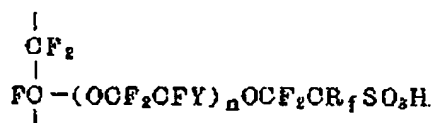
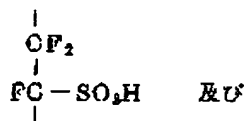
本発明によつて安定化されるパーフルオロカー
ボン重合体は、普通固体であり且つ製品、例えば
柔軟で硬いフィルムに注造できる高分子量重合体
である。即ち、これに包含されるパーフルオロカ
ーボン重合体は、グリース及び／又はワックスの
分子量よりも非常に大きい分子量を有するもので
ある。パーフルオロカーボン重合体の数平均分子
量は普通少なくとも10000であり、一般に
25000以上である。更にパーフルオロカーボ
ン重合体は、重合体主鎖における不安定な末端基
のβ位に炭素原子を有する。一般に、これらのパ
ーフルオロカーボン重合体の主鎖は末端基を除い
て炭素原子からなっている。重合体主鎖の置換基
は、それに懸垂している側鎖を含め、本発明に従
つて弗素ラジカルに曝した時重合体を劣化せしめ
るようなものであつてはならない。これらの置換

基は好適には弗素ラジカルに対して不活性であり、
弗素ラジカルとの反応が実質的に末端基に限定さ
れるようなものである。典型的にこれらの規準に
適合する置換基は、パーフルオロカーボン重合体
がパーフルオール化されているか又は高程度に弗素
化されている、即ち弗素以外の置換基、例えば
 Cl 及び CF_3 が重合体主鎖中の炭素原子1つおき
以上の間隔で炭素原子上に存在しているようなも
のである。

本発明において安定化される代表的なパーフル
オロカーボン重合体は、テトラフルオロエチレン
に由来する重合体及び該単量体のいずれかと他の
共重合しうる単量体との共重合体を含む。普通、
この主な単量体は、米国特許第2946763号
に開示されているヘキサフルオロプロピレンの如
きパーフルオール化単量体、炭素数4〜10のパ
ーフルオールアルケン、米国特許第3132123号
に開示されているパーフルオロ（プロピル又はエ
チルビニルエーテル）の如きパーフルオロ（アル
キルビニルエーテル）、及び米国特許第
3308107号に開示されているパーフルオロ
（2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキ
ソラン）のような単量体であり、且つ高度に弗素
化された単量体、即ち唯1個の水素置換基を有す
るがそれが重合体のパーフルオロカーボン特性を
変えないような弗素化された単量体、例えば2-
ヒドロベンタフルオロプロピレンの如き炭素数3〜
10の2-ヒドロパーフルオロアルケン、炭素数
3〜10のオメガヒドロパーフルオロアルケン及
びオメガヒドロパーフルオロアルキルパーフルオ
ロビニルエーテルを含む。但し、後者においてア
ルキルとは炭素数1〜5のものである。一般に、
共単量体はポリテトラフルオロエチレン溶解物
を取り扱うのに十分な量で存在している。しかしな
がら、それ以下或いはそれ以上の量であつてもよ
いが普通共重合体の重量に基づいて1〜4重量%
存在させることができる。ヘキサフルオロプロピ
レンとの共重合体の場合には、この単量体に由来
する単位は5〜35%であることが好ましい。他
の単量体に対しては1〜20重量%が好適である。

本発明によつて安定化しうる他のパーフルオロ
カーボン重合体は、重合体鎖から懸垂した基を有
するパーフルオロカーボン重合体である。これら
の懸垂した基は、本方法における弗素ラジカルに
対して反応性を示すか或いは反応性のない基であ

る。本発明の具体例において、懸垂した基は $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{SO}_3\text{R}$ に転換しうる前駆体基のようなイオン性基である。このような前駆体基については後に議論する。本質的ではないけれども懸垂した前駆体基は本方法において非反応性であることが好ましい。後者のイオン性基は、好適には重合体1g当たり少くとも0.3ミリ当量のイオン交換能力を与える。この好適なイオン性基は $-\text{SO}_3\text{H}$ である。懸垂した前駆体基を有するような重合体の種類は、エチレン性不飽和のスルホニルフルオリド基を含有する単量体と前述のパーフルオロカーボン重合体形成単量体1種又はそれ以上との共重合体である。これらの共重合体の例は、米国特許第3041317号及び第3282875号、及び米国特許第639515号に開示されている。後者の特許願には、上記の如き重合体の製造法及び電気化学的電池、即ち燃料電池及び2次電気化学的電池におけるイオン交換膜としての使用法も示されている。スルホニルフルオリド基を含有する単量体に由来するイオン交換膜における単量体単位の例は



〔上式中、YはE又は CF_3 であり、 R_f はF又は炭素数1～10のパーフルオロアルキルであり、 n は1～3の整数である〕

を含む。好適には共重合体はスルホン酸基を含有する単位を0.5～50モル%、及び260～20000、更に好ましくは800～2000当量(平均反復単位の重量)有する。好適な共単量体はテトラフルオロエチレンである。またスルホン酸基は重合体主鎖から直接懸垂しており、好適には重合体中に第3単量体単位パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)が存在している。ここに、共重合反応は懸垂したイオン性基又はその前駆体を有する重合体鎖が製造できるというようなものだけではないことを特記せねばならない。即ち、そのような基はグラフト化又は化学的置換反応に

よつて存在するフルオロカーボン重合体に付与することができる。

特別な種類のフルオロカーボン重合体のイオン交換膜は約250℃までの温度及びこの温度における酸性状態に対して非常に安定ではあるけれど、水系/酸素燃料電池に長期間使用すると燃料電池からの排水中にHFが存在するようになることが発見された。これは、非常に反応性のある化学種、水酸基ラジカルが存在し、これが膜を劣化させてHFを与えるためであると考えられる。この種のフルオロカーボン重合体は、本発明の方法によつて処理すると安定性が改良され且つ上述のような問題が解決されるようである。

以下本方法の操作条件を更に詳細に議論しよう。本発明の方法は、弗素ラジカルの発生に必要な高温下において、弗素ラジカル発生化合物とパーフルオロカーボン重合体とを密に接触させることによつて行なうことができる。それ故に、本方法を行なう温度は、使用する弗素化合物の弗素ラジカル発生温度、及び分解の起こさず期される反応速度に左右されるであろう。一般的に言えば、この温度は20～300℃である。

本発明に従つて処理されるパーフルオロカーボン重合体は、処理中固体状態(溶融状態でない)で存在する。この固体状態は特殊な又は予備成型した形で或いは成型した型であつてもよい。しかしながら、この場合断面が厚くなければなる程処理時間を長く必要とする。酸素は反応系から除去される。

弗素ラジカル発生化合物がガス状、例えば F_2 、又は UF_6 である場合には、弗素ラジカルが固体重合体中に浸透し且つ末端基を望ましく転換せしめる時間だけ該重合体を弗素ラジカル発生化合物の雰囲気中に保つことにより、両者を密に接触させることができる。不活性ガス、例えば N_2 は F_2 の稀釈剤として存在させることができる。

弗素ラジカル発生化合物が反応条件下に固体例えば COF_2 及び AgF_2 である場合には、弗素ラジカルに対して不活性であり且つ重合体の表面を潤滑する有機液体中に弗素化合物を溶解又は分散させ、この液体を重合体と接触させることにより、両者を密に接触させることができる。この場合、重合体はいくら膨潤してもよいが、該液体はパーフルオロカーボン重合体を溶解するものであつてはならない。一般に不活性な液体は公知のパーフル

オロカーボン液体、例えばヘキサフルオロプロピレンエポキシドに由来する油、ヘキサフルオロプロピレン環状二量体及びパーフルオロ化クロセンの1種であるが、使用すべき液体の選択は処理する重合体に関係するであろう。

弗素化はバッチ式或いは連続式で行なうことができる。例えば、パーフルオロカーボン重合体を一方向に通過させ且つ弗素ラジカル発生化合物を向流させることによって両者を接触させることができる。

パーフルオロカーボン重合体がポリテトラフルオロエチレン及びそれとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体の如き場合には、本方法によつて処理した重合体の色は改良され、即ち未処理の重合体よりも白くなる。

パーフルオロカーボン重合体が懸垂したイオン性基を有し且つ該基が共重合反応に由来する場合、この懸垂したイオン性基は普通本発明の弗素化に対して安定である前駆体基の形で存在する。懸垂したイオン性基がヒドロキシ酸である場合、前駆体基は一般に式 $-SO_2M$ を有するであろう。但し、 M は弗素、アミド又は式 $-OMe$ (Me はアルカリ金属又は第4アンモニウム)の基である。 M が F 又はアミドである場合、懸垂した基は最初に水酸化ナトリウムの如き強塩基と反応させて対応する塩を生成せしめ、次いでこの塩を塩酸の如き強無機酸と反応させてイオン交換重合体に望ましいヒドロキシ酸形 ($-SO_3H$) を形成せしめることにより $-SO_3H$ に転換することができる。 M が $-OMe$ である場合、懸垂した基は強無機酸との反応によつて $-SO_3H$ に転換することができる。これらの転換法は米国特許第3282875号に更に詳細に開示されている。懸垂した酸基が酸フルオリド ($-SO_2F$) である場合、パーフルオロカーボン重合体は容易に溶解処理できる。しかしながら、ヒドロキシ酸形のものは溶解物を容易に取り扱うことはできない。この理由のために、懸垂した基が酸フルオリド ($-SO_2F$) であるパーフルオロカーボン重合体を本発明に従つて弗素化し、次いで弗素化された末端基及び懸垂した $-SO_2F$ 基を有する得られた重合体を望ましい形に溶解成型し、最後に $-SO_2F$ 基をヒドロキシ酸型 ($-SO_3H$) に転換することが一般に望ましい。

反応時間は転換させる末端基及びその転換率の如き因子、及び使用する反応条件及び反応系に依

存するであろう。転換率は好適には定量的である。しかしながら、定量的な転換によつて得られる安定化の程度が必ずしも必要のないような用途も存在する。即ち、不安定な末端基の少くとも40%、

好適には少くとも75%が安定な基に転換するまで本方法を行なうことができる。フルオロカーボン重合体の分子量が不安定末端基が赤外線スペクトルで適当に観察しうるようなものである場合には、転換の程度は350℃の温度で5分間厚さ約10ミルのフィルムに圧延したフルオロカーボン重合体の処理及び未処理重合体を用いる標準的赤外線分析によつて定量的ことができる。但し、この場合圧延温度240℃が使用される懸垂したイオン性基を有するフルオロカーボン重合体は除外する。フルオロカーボン重合体の分子量が赤外線分析を適用できない程大きい場合には、転換の程度は未処理試料からのガス発生量が最高となり且つ分解の起こらない高温に処理及び未処理試料を供し、両者から発生するガスを比較することによつて決定することができる。このガス発生試験の例は実施例30に示してある。

次の試料におけるペルオキシド試料は次の如く行なつた。試験するフルオロカーボン重合体試料0.5~1.5gを100℃の真空炉中で1時間乾燥し、秤量し、次いで25mm×200mmの試験管に入れた。次いでこの試験管に溶解した $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を0.0025g含有する30% H_2O_2 を50ml添加した。試験管を1時間かけて85℃まで加熱し、この温度に20時間保ち、次いで室温まで冷却し、試験管の液体部分を傾斜し、試験管の内部及び重合体部分を蒸留水20ccずつで2回洗浄した。重合体を試験管から取り出し、この試験の始めの乾燥と同一条件下に乾燥した。次いでこの乾燥した試料を秤量した。このとき重合体の重量損失はペルオキシド/第1鉄イオン溶液との反応によつて攻撃を受けた末端基の測定値である。この工程は繰返し行ない、1サイクル当りの平均重量損を得ることができる。

本発明の方法に従つて処理したパーフルオロカーボン重合体は未処理の重合体と同様にして使用できるが、安定性が問題となる場合にはこの処理した重合体を用いることが好適である。

次の実施例は本発明を説明する。実施例中、部及びパーセントは断わらない限り重量によるものとする。

9

実施例 1 ~ 11

これらの実施例におけるパーフルオロカーボン重合体は、開始剤をパーフルオロプロピオニルペルオキシドとし、重合温度を45℃とし且つ溶媒を“フレオン”113とする以外米国特許第3282875号の実施例8と実質的に同一の方法に従つて共重合させたテトラフルオロエチレンと単量体

$\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$
との共重合体であつた。溶融物流動によつて示される如き3種の異なつた分子量の共重合体を製造した。重合体Aは溶融物流動342.5を有し、重合体Bは溶融物流動146.4を有し且つ重合体Cは溶融物流動113.0を有した。この溶融物流動は、共重合体を内径0.0825インチ、長さ0.3151インチのオリフィスを通して押し出す5000gのピストン(内径0.371インチ)のピストンを用い、250℃で10分間に流動した量のg数で測定した。この溶融物流動の測定法は、後記実施例において指示される如くいくつかの変化のもとに使用した。

弗素化工程は次の如くであつた。重合体A, B
及びCをニツケル被覆の振とう管(容量320cc)
に仕込み、次いで管中を真空に、N₂で3回循環※

10

5 し且つ4回真空にし、弗素ガスで5 psig に加圧し、自発圧力下に2時間加熱した。灰いでこの管を室温まで冷却し、弗素ガスを放出した。これらの実験の詳細は表Iに示してある。実施例1~5及び9~11に対して最とう管に仕込んだ重合体は直径約 $\frac{1}{8}$ ~ $\frac{1}{4}$ インチの不規則な型の粒体形であった。実施例6~8に対する重合体添加物は厚さ5ミルのフィルム形であった。

弗素化処理の結果は、弗素化してない同一の重合体（実施例 1，6 及び 9）の試料に対して行なった赤外線スペクトル分析による末端基含有量を弗素化した重合体に対するそれと比較することによつて理解される。すべての場合、不安定な末端基の数は激減した。表 I の表示“N・D・”とは検出されるものがなかつたことを意味する。使用した赤外線装置の検出限界は次の如くであると考えられている：（重合体の炭素数 10^6 当り）単量体又は二量体カルボキシレート末端基 5 個及びビニル末端基 10 個。弗素化重合体の安定化における改良はペルオキシド試験の 1 サイクル当りの重量損失における平均減少を弗素化してない比較重合体のそれと比較することによつて理解できる。重量損失の結果は各試料とも 3～6 回のサイクルに基づいて決定したものである。

表 1

実施例	重合体	振とう管 への仕込 量、g	当 量	炭 素 化 条 件	末端基／炭素数 10 ³			ペルオキシド 試験
					カルボキシレート			重量損失率／ サイクル
					単量体	二量体	CF=CF ₂	
1	A	—	1210	行なわず	625	565	255	17
2	A	50	1230	100℃.—2時間	—	N.D.	—	2.0
3	A	50	1230	150℃.—2時間	—	N.D.	—	1.3
4	A	50	1210	190℃.—2時間	—	N.D.	—	2.5
5	A	25	1195	-50℃.—2時間＋ 100℃.—2時間＋ 150℃.—2時間	—	N.D.	—	1.7
6	B	—	1335	行なわず	562	520	109	16
7	B	50	1360	100℃.—2時間	—	N.D.	—	3.3
8	B	29	1275	50℃.—2時間＋ 100℃.—2時間＋ 150℃.—2時間	37	18	N.D.	6.0
9	C	—	1265	行なわず	565	550	171	21
10	C	50	1300	190℃.—2時間	—	N.D.	—	1.5
11	O	25	1225	190℃.—2時間	23	6	N.D.	1.5

実施例 12

320mlのステンレス縦振とう管中に、実施例1の重合体A60g、及び C_6F_6 30gを分散させた $\text{FO}-75$ パーフルオロカーボン環状エーテル溶媒80mlを仕込んだ。この内容物を200℃に3時間加熱し、10% HCl のエタノール溶液で用いることによりコバルト残渣を重合体から除去した。洗浄した重合体は1500の当量を有していた。弗素化前の重合体の末端基含量は表I（実施例1）に示してある。本実施例による弗素化後、重合体の赤外線スペクトルでは末端基は検出できなかった。

弗素化重合体のフィルムを圧延し、次いで加水分解することによって懸垂した $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を SO_2H 基に転換した。この加水分解工程はフィルムを10% NaOH 溶液中に80±10℃で24時間浸すことであつた。次いでフィルムを水洗し、室温において10% H_2SO_4 の溶液に3回連続的に浸した（1回当たり3時間）。次いで洗浄水のpHが1時間の放置後4.5を越えるようになるまでフィルムを蒸留水で洗浄した。このフィルムを空気乾燥し、次いでペルオキシド試験（7サイクル）に供した。1サイクル当りの実際の重量損失は1mgであり、弗素化してない比較重合体のそれは17mgであつた。

■実施例 13～18

微粉末形のテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン（ヘキサフルオロプロピレン約16%）の試料を一連の振とう管中に仕込み、次いで真空下と N_2 での洗浄とを交互に3回行なつた。次いでこの管を再び真空にし、室温において弗素で5 psig に加圧し、続いて振とう装置にセットし、望ましい温度に1時間加熱及び振とうした。重合体仕込み物、弗素化温度及び時間、及び結果の詳細は表IIに示してある。

表IIに示す末端基転換率の結果は、重合体試料の各々の赤外線スペクトルを用いる末端基含量によつて決定した。揮発物指数は与えられた温度において重合体から発生するガス量の測定値であり、重合体の安定度を表わす。表IIからは、揮発物指数は弗素化してない実施例13のものが最大であり、末端基転換率が增大すれば連続的にかなり減少することが理解できるであろう。重合体の改良は同一の傾向を示し、弗素化してない重合体は白くなく、100%末端基を転換した重合体は最も白かつた。押し出し性における改良も同一の傾向を示し、弗素化してない重合体はフォームとして押し出され（泡は不安定な末端基に由来する）、末端基の転換が増大すると共に泡の量は減少した。

※25

表 II

実施例	重合物仕込み量 g	温 度 ℃	F ₂ 圧 psig	実験時間 時	末端基 転化率 %	360℃における溶融物 粘度、ポイズ×10 ⁻⁴			揮発物指数
						5 分	15分	30分	
13	行なわず					4.7	5.5	5.6	95-100
14	100	150	15	2	30	7.3	8.5	9.0	68
15	100	200	20	3	75	7.5	7.8	7.8	53
16	100	250	20	2	100	5.1	5.2	5.0	28
17	150	225	20	2	75	6.9	7.5	7.2	34
18	150	225	20	2	100	9.3	9.4	7.2	—

実施例 19

弗素化重合体約600gを製造できるまで実施例16を繰返し、次いでこれを1インチの押し出し機を通して押し出し、成型立方体に切断して3個の試料に分けた。押し出した立方体の溶融物粘

度安定性は押し出し直後、8日後及び17日後最初の測定値から変化していなかつた。この長期間に渡る溶融物粘度の均一性は弗素化処理によつて得られる重合体の貯蔵安定性を示している。

実施例 20～25

BEST AVAILABLE COPY
THIS PAGE BLANK COPY

(7)

特公 昭46-23245

BEST AVAILABLE COPY

14

これらの実験においては、実施例12～18の共重合体粉末20gからなる一連の固定床を形成せしめ、各床中に N_2 を流通させることによつて各々を望ましい温度まで加熱し、次いで F_2 及び N_2 を該床中に流通させた。また各床は加熱ジャケット

*ケツトによつて240～250℃に加熱した。

F_2-N_2 ガス混合物の温度、実験時間及び実験結果を表且に示す。末端基の転換は各実験に対して100%であつた。

表 III

実施例	温 度 ℃	N_2 中の F_2 %	時 間 分	360℃における溶融物 粘度、ポイズ $\times 10^{-4}$			揮発物指数
				5 分	10分	15分	
20	200-250	20	16	3.2	3.7	3.6	40
21	195-210	20	5	3.6	3.6	3.5	45
22	183	4	37	5.6	6.0	6.2	37
23	192-197	4	15	6.9	6.5	6.4	48
24	204-213	4	5	5.6	5.9	5.6	50
25	212-215	4	18	6.9	7.1	6.9	39
26	200-205	8	20	7.6	7.6	7.6	39

実施例 27

テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)/トリフルオロビニルスルホニルフルオリドの共重合体を次の如く製造した。25
MgO 約20gを含有する250mlのフラスコにトリフルオロビニルスルホニルフルオリド163g及びパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)24gを仕込んだ。得られた混合物を真空下に300ccの厚壁重合釜中へ蒸留し、これにパーフルオロプロピオニルフルオリドの“フレオン”113溶液(3×10^{-4} モル)1ccを添加した。内容物を冷却することによつて空気を除去し、釜を真空にし、次いで真空にした釜を室温まで暖め、次いで釜の温度を45℃に上昇させながら少量の35
テトラフルオロエチレンを導入した。テトラフルオロエチレン圧を40 psig に増加させ、この圧力に5時間保った。次いで圧力を27 psig まで減少せしめ、釜を-78℃に冷却し、未反応のテトラフルオロエチレンを除去した。釜を室温まで40
暖め、揮発性内容物を留去し、残渣179gを得た。この残渣を“フレオン”113約200mlで洗浄し、濾過し、真空下150℃で2時間乾燥し、共重合体の赤外線スペクトルで理解される如く存在する各単量体単位を含有する共重合体150g 45

を生成せしめた。この共重合体はトリフルオロビニルスルホニルフルオリド6.2%、当量約1700、及び炭素数10⁶ 当りの二量体カルボキシレート末端基153及びビニル末端基475を有した。

共重合体は、重合体仕込み量を7.7gとする以外実施例3の方法に従つて弗素化した。弗素化後、当量は変化せず、末端基は共重合体の赤外線スペクトルで検出されなかつた。

実施例 28

フラスコ中において実施例9の共重合体50gをNaOAc \cdot H₂O 15g及び氷酢酸200mlと共に攪拌しながら還流するまで加熱することにより、該共重合体をナトリウムカルボキシレートスルホニルフルオリド形に転換した。得られた共重合体を濾過し、蒸留水約500mlで洗滌し、夜通し乾燥し、次いで125℃の真空炉中で乾燥した。この共重合体は、当量1265及び炭素数10⁶ 当りの単量体及び二量体カルボキシレート末端基各各182及び131及びビニル末端基99を有した。

次いでこの共重合体を仕込み量25gにする以外実施例3の方法に従つて弗素化した。弗素化後、末端基は共重合体の赤外線スペクトルで検出されなかつた。

15

実施例 29

テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合体は、重合容器中に H_2O 4200 ml、過硫酸アンモニウム 6 g、炭酸アンモニウム、パラフィン 220 g 及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム 10 g を仕込むことによつて製造した。次いで反応容器をメタンで 25 psig に加圧し、続いて 125 rpm で撹拌しながら 92 分間 70℃ においてテトラフルオロエチレンで 275 psig まで加圧した。重合容器から回収且つ洗浄した共重合体はパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)が 1.7% であり、また 380℃ における熔融物粘度が 3.5×10^4 ポイズであつた。共重合体の赤外線スペクトルではアミド末端基が検出する唯一の末端基であり、炭素数 10^6 当り約 140 存在することが判明した。

仕込み量 100 g、温度 250℃ 及び F_2 圧力 36 psig とする以外実施例の方法に従つて弗素化すると、共重合体の末端基は単に 21 になつて 20 いることが赤外線分析によつて測定された。

実施例 30

釜とう管中 250℃ において 8 モル% F_2 の N_2 混合物を用いることにより市販のポリテトラフルオロエチレン粒状重合体(平均粒径 20 μ) を 25 時間弗素化した。この弗素化した重合体を 3000 psig の成型圧力下にテンプに成型し、420℃ で 2 時間焼結し、1.07℃/分の速度で 270℃ まで冷却した。テンプの重合体の赤外線分析によつて測定される如き固有の比重は 2.2258 g/cc 30 であつた。弗素化を行わずに同様に処理した重合体(比較用)の固有の比重は 2.2333 g/cc であつた。このように高分子量弗素化重合体の比重が低下したことは、その安定性が比較重合体よりも改良されたことを示している。

10^{-5} mm Hg の真空下において弗素化テトラフルオロエチレン粒状重合体 1.46 g 及び弗素化していない同一重合体(比較用)同一量をそれぞれ 410℃ に 1/2 時間加熱し、ガスの発生量を測定した。これは系の圧力の増加によつて決定した。比較用の重合体は弗素化重合体に比べ約 2-1/2 倍量のガスを発生した。これは弗素化した重合体の安定性の方が大きく且つその不安定性基の約 60% が転換したことを示した。

実施例 31

16

アンモニウム緩衝剤を使用せずに実施例 29 の方法に従うと、360℃ における熔融物粘度 1.22×10^4 ポイズ、ビニル単量体単位 2.2%、及び炭素数 10^6 当りのカルボキシレート末端基 117 を有するテトラフルオロエチレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合体を製造した。

次いでこの共重合体を仕込み量 25 g にする以外実施例 3 の方法に従つて弗素化した。得られた共重合体はカルボキシレート 13 を有した。

本発明の態様を要約すれば以下の如くである。

1. 弗素ラジカル源が弗素ラジカルを発生する条件下においてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はテトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体の如き、固体形の、高分子量の、重合体主鎖において不安定な末端基の β 位に炭素原子を有するフルオロカーボン重合体を弗素ラジカル源と密に接触させ、該重合体の不安定な末端基の少くとも 40% を安定な末端基に転換し、但し該重合体は随意に重合体主鎖から懸垂した式 $-\text{SO}_2\text{M}$ [式中、M は $-\text{F}$ 、アミド又は $-\text{OMe}$ 、但し Me はアルカリ金属又は第四アンモニウム] の基を有していてもよいことを特徴とする重合体の不安定な末端基の少くとも 1 部を化学的に改変することからなる高分子量パーフルオロカーボン重合体の安定化法。
2. 上記態様 1 による方法において、該パーフルオロカーボン重合体がイオン交換膜の形のものであり、該重合体が重合体主鎖から懸垂した $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有し、更に最初に弗素ラジカル源が弗素ラジカルを発生する条件下に該重合体を該弗素ラジカル源で処理し、次いで該 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に転換することを特徴とする方法。
3. 上記態様 1 の方法によつて安定化したパーフルオロカーボン重合体。
4. 上記態様 2 の方法によつて安定化したイオン交換膜。

特許請求の範囲

- 1 弗素ラジカル源が弗素ラジカルを発生する条件下においてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はテトラフルオロエチレン/パーフル

17

オロ(アルキルビニルエーテル)共重合体の如き、
 固体形の、高分子量の、重合体主鎖において不安
 定な末端基のβ位に炭素原子を有するパーフルオ
 ロカーボン重合体を弗素ラジカル源と密に接触さ
 せ、該重合体の不安定な末端基の少くとも40%
 を安定な末端基に転換し、但し該重合体は随意に
 重合体主鎖から懸垂した式 $-SO_2M$ (式中、Mは
 $-F$ 、アミド又は $-OMe$ 、但しMeはアルカリ金
 属又は第四アンモニウム)の基を有していてもよ
 いことを特徴とする該重合体の不安定な末端基の

18

少くとも1部を化学的に改変することからなる高
 分子量パーフルオロカーボン重合体の安定化法。

引用文献

英国特許	796326
米国特許	2497046
米国特許	3085083
米国特許	3242218